DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES ZINNS ALS ZINNDIOXYD.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Gottfried Vervuert**
aus **Krefeld.**

Referent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**
Korreferent: **Prof. Dr. Konrad Oebbeke.**

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1909.

1909.
Thiemesche Druckereien G. m. b. H., Kaiserslautern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0106

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES ZINNS ALS ZINNDIOXYD.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD BAT
BIBL

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Gottfried Vervuert**

aus **Krefeld.**

Referent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent: **Prof. Dr. Konrad Oebbeke.**

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1909.

1909.

Thiemesche Druckereien G. m. b. H., Kaiserslautern.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

An dieser Stelle sage ich herzlichen Dank Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann sowie dem Assistenten am anorganisch-chemischen Laboratorium der K. Techn. Hochschule München, Herrn Dr. Karl Daniel, für das wohlwollende Interesse, das sie mir während der Ausführung vorliegender Arbeit stets entgegenbrachten. Desgleichen gedenke ich in dankbarer Verehrung meines hochverehrten Lehrers und Chefs, Herrn Prof. Dr. Konrad Oebbeke, der mir durch schätzenswerte Anregung seine Unterstützung in reichlichster Weise zuteil werden ließ.

Inhalt.

Seite

Geschichtliches 1

I. Vorbereitender Teil.

1. Ausgangsmaterial 4
   a) Qualitative Untersuchung.
   b) Quantitative Untersuchung.

II. Experimenteller Teil.

1. Umwandlung metallischen Zinns in Metazinnsäure und Ueberführung derselben in wägbares Dioxyd 6
   a) Ueber die Einwirkung von Salpetersäure wechselnder Konzentration auf metallisches Zinn 7
   b) Ueberführung der Metazinnsäure in wägbares Dioxyd . 10
2. Abscheidung des Zinns aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff 16
   a) Qualitative orientierende Versuche 18
   b) Ueberführung des Sulfids in Dioxyd 20
   c) Fällung des Zinnsulfids unter Aenderung der Salzsäurekonzentration 28
   d) Fällung des Zinnsulfids unter Aenderung der Temperatur 29
   e) Fällung des Zinnsulfids unter Aenderung der Zinnkonzentration 31
   f) Ausführung der Fällung des Zinnsulfids und Ueberführung in Zinndioxyd auf Grund der in vorliegender Arbeit gewonnenen Erfahrungen 32
   g) Zusammenfassung der Ergebnisse 34

III. Praktisch-analytischer Teil.

Untersuchung eines Zinnerzes von Schlaggenwald . . 36

Die Bestimmung des Zinns als Zinndioxyd nach vorheriger Abscheidung mittels Salpetersäure.

Die Bestimmung des Zinns als Zinndioxyd nach vorheriger Abscheidung mittels Salpetersäure ist mit nur wenig Schwierigkeiten verbunden und in kurzer Zeit ausführbar, daher auch häufig in Anwendung, wenn das Zinn als Metall oder als Legierung vorliegt. Die Ausführung der Methode ist von H. Rose[1]) bereits wie folgt angegeben: „Das Zinn wird gewöhnlich in den metallischen Verbindungen desselben auf die Weise quantitativ bestimmt, daß man es durch Kochen mit Salpetersäure[2]) in Zinndioxyd verwandelt, das in dieser Säure unauflöslich ist. Das erhaltene unlösliche Zinndioxyd wird darauf filtriert und nach dem Glühen gewogen." Diese Angabe gibt nur das Prinzip der Methode wieder, sie enthält nichts über Vermeidung von Fehlerquellen, die in ihr liegen. Dieser Unvollkommenheit begegnen wir auch in der dritten und vierten Auflage; in der fünften und folgenden dagegen sind diese Mängel zum größten Teile beseitigt. L. c. 276 heißt es: „Eine Legierung des Zinns mit anderen Metallen kann durch Salpetersäure zerlegt werden. Die auf irgend eine Weise zerkleinerte Legierung wird mit einer nicht zu schwachen Salpetersäure, am besten vom spez. Gew. 1,3, in einem geräumigen Kolben oxydiert. Je feiner zerteilt das Metall ist, desto heftiger die Einwirkung. Es entwickeln sich dabei rote Dämpfe von salpeterichter Säure. Nach Beendigung der heftigen

[1]) Rose, Handbuch der analytischen Chemie. 1831 S. 194.

[2]) Konzentration der Säure ist nicht angegeben.

Einwirkung erhitzt man den Inhalt des Kolbens solange, bis keine Zersetzung der Säure mehr stattfindet. Versäumt man diese Vorsicht, so hat sich häufig etwas Zinn gar nicht oder nicht vollkommen oxydiert und kann dann als Oxydul aufgelöst werden. Die Auflösung und das Ungelöste haben in diesem Falle meist eine gelbliche Farbe. Nachdem alles Zinn oxydiert, spült man den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale und dampft in derselben das Ganze soweit ab, bis die Salpetersäure fast vollständig verjagt ist; dann fügt man etwas Wasser hinzu, bringt das Zinndioxyd auf ein Filtrum und wäscht es auf demselben aus, und zwar solange, bis das Waschwasser Lackmuspapier nicht mehr rötet. Würde man die Oxydation des Zinns nicht in dem Kolben, sondern gleich in der Porzellanschale ausführen, so würde man durch Spritzen, das bei der heftigen Einwirkung nicht zu vermeiden ist, einen Verlust erleiden können.

Nach dem Auswaschen wird das Oxyd getrocknet, soviel als möglich vom Filtrum heruntergenommen und nach dem Verbrennen des Filtrums und Behandeln der Filterasche mit Salpetersäure — beim Verbrennen des Filtrums bilden sich nämlich kleine Zinnkügelchen, die durch bloßes Glühen nur sehr schwer, durch die Salpetersäure aber sehr leicht oxydiert werden — stark geglüht und gewogen. Das Glühen kann zwar in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft geschehen, es ist aber immer besser, dazu einen Porzellantiegel zu verwenden.“ Die wörtliche Anführung schien mir deshalb geboten, weil in den meisten der bekannten analytischen Lehrbücher die Bestimmung des Zinns im wesentlichen mit dieser Angabe übereinstimmt. Eine Abweichung findet sich insofern, als die einen nach Abscheidung der Metazinnsäure ganz zur Trocknis eindampfen wie Jannasch, praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Classen, quantitative Analyse in Beispielen, Friedheim, Anleitung zur quantitativen Analyse. Das Eindampfen bietet nach Jannasch die Garantie einer absolut sicheren Unlöslichmachung der noch in starker Salpetersäure etwas löslichen, nicht ge-

glühten Zinnsäure. Fresenius[1]), Treadwell[2]) und Busse[3]) erreichen eine quantitative Abscheidung ohne Eindampfen zur Trocknis. Die angewendete Säure hat in den meisten Fällen 1,3 spez. Gew., so bei Classen, Friedheim; Jannasch gibt 1,2 spez. Gew. an, während Treadwell in 6 ccm conc. Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. löst unter tropfenweisem Zugeben von 3 ccm Wasser; Fresenius nimmt eine ziemlich starke Salpetersäure (1,3 spez. Gew. etwa). Aus den Angaben C. H. Walkers[4]) ist nun ersichtlich, daß Säurekonzentration und Temperaturverhältnisse von wesentlichem Einflusse sind auf die entstehenden Produkte und damit augenscheinlich auch auf die Menge des in Lösung bleibenden Teiles. Vorliegende Arbeit bezweckt daher in erster Linie die Literaturangaben zu prüfen, die zur quantitativen Abscheidung der Metazinnsäure günstigste Säurekonzentration zu ermitteln und zu zeigen, ob unter allen Umständen Eindampfen zur Trocknis zur Erzielung vollständiger Abscheidung erforderlich ist.

---

[1]) Fresenius, quantitative Analyse, S. 362.
[2]) Treadwell, analytische Chemie, Band 2, 164.
[3]) Busse, Zschr. für analyt. Chemie, 17. 1878, 63.
[4]) Journal of the chemical Society 63, 845.

I. Vorbereitender Teil.

Kontrollmaterial.

1. Metallisches Zinn.

Zur Untersuchung verwendet wurde Kahlbaum's Stangenzinn Marke I. Mit gehärteter Stahlschneide wurde das Zinn in kleine Spähne zerschnitten, mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen. Zur Bestimmung der Verunreinigungen wurden 10 g Zinn in 10fachnormaler Salzsäure in der Kälte gelöst; die erhaltene Lösung mit reinstem Aetznatron alkalisch gemacht[1]) und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 24stündigem Stehen wurde der schwarze Niederschlag von der Sulfosalzlösung des Zinns abfiltriert, mit schwefelnatriumhaltigem Wasser ausgewaschen, in eine Porzellanschale gespült und mit Natriumsulfid digeriert, um mitgefälltes Zinn wieder herauszulösen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurden die Sulfide in heißer, verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure eingedampft und in die schwache salzsaure Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, um Blei, Kupfer etc. von Eisen zu trennen. Die Trennung der gefällten Sulfide, sowie die Bestimmung des Eisens wurde in bekannter Weise ausgeführt.

Es war enthalten:

Kupfer = 0,0064 %
Eisen = 0,0077 %

Die Prüfung auf Arsen und Antimon nach F. W. Clarke[2]) fiel negativ aus. Sie beruht auf der Grundlage, daß frisch

[1]) F. F. Henz: Beitrag zur Kenntnis der Trennung von Antimon und Zinn. Zschr. für anorg. Chemie 37 S. 1.

[2]) Ztsch. f. anal. Ch. 9 487.

gefälltes, noch feuchtes Zinnsulfid sich bei mäßig langem Kochen mit Wasser und überschüssiger Oxalsäure — auf 1 g Zinn etwa 20 g Oxalsäure — vollständig löst. Zinn wird somit als Chlorid durch Schwefelwasserstoff aus heißer Oxalsäureüberschuß enthaltender Lösung nicht gefällt. Die Schwefelverbindungen des Arsens werden kaum angegriffen und Schwefelwasserstoff schlägt die gelösten Spuren sofort wieder nieder, ebenso das etwas reichlicher gelöste Schwefelantimon. Unter Benutzung der von F. Henz l. c. gemachten Erfahrung, daß durch Essigsäure aus einer Zinnsulfosalzlösung ein Niederschlag ausfällt, der sich durch primäres Ammonoxalat sehr leicht und vollständig löst, wurde die oben erhaltene Zinnsulfosalzlösung mit Essigsäure zersetzt und die Sulfide in primärem Ammonoxalat gelöst. Es hinterblieb nur eine schwache Trübung von Schwefelmilch, Arsen und Antimon war also nicht vorhanden. Auch beim Einleiten eines schnellen Schwefelwasserstoffstromes in die 6fach normale 70° warme salzsaure Lösung[1]) von 10 g Zinn trat kein Niederschlag auf, ein weiterer Beweis für die Abwesenheit des Arsens.

2. Zu den Zinnsulfidfällungen wurde eine annähernd normale salzsaure Zinnchloridlösung verwendet. Ihre Herstellung erfolgte in folgender Weise: Das Normalgewicht des vierwertigen Zinnes $= \frac{118{,}5}{4} = 29{,}62 =$ ca. 30 g wurden in der Kälte in bedecktem Kölbchen aufgelöst in 150[2]) ccm 10fach normaler Salzsäure, die Lösung mit Chlor gesättigt, das Chlor durch einen Kohlensäurestrom vertrieben und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Sie ist dann bezüglich des vorhandenen Zinns sowie der vorhandenen freien Salzsäure 1fach normal.

---

[1]) Leher Inaug. Diss. München 1904.

[2]) 50 ccm 10fach normaler Salzsäure sind erforderlich zur Auflösung des Normalgewichtes an Zinn und 100 ccm zur Herstellung der freien 1fach normalen Salzsäure.

II. Experimenteller Teil.

1. Umwandlung metallischen Zinns in Metazinnsäure und Ueberführung derselben in wägbares Dioxyd.

Die angeführten Versuche sollten den Einfluß der Säurekonzentration unter Beibehaltung der gleichen Zinnmengen ersichtlich machen. Die Untersuchungen sind durchgeführt unter Zugrundelegung des Normalsystems sowohl bei der Säure als auch der angewandten Substanzmenge. Bekanntlich bildet sich beim Lösen des Zinns in Salpetersäure ein Hydrat des Zinndioxyds — Walker l. c. — die b. Zinnsäure nach dem Vorschlage Rose's[1]). Das Zinn nimmt also als vierwertiges Element an der Reaktion teil. Das Atomgewicht des Zinns zu 118,5 angenommen, ergibt sich somit das Normalgewicht des Zinns

$$Sn'''' = \frac{118.5}{4} = 29{,}62$$

Ungefähr das $^1/_{100}$ Normalgewicht ca. 0,3 g Zinn wurde für alle Versuche bei Abscheidung der Metazinnsäure verwendet, während für den zweiten Teil der Arbeit bei der Versuchsreihe, die speziell dem Studium des Einflusses der Aenderung der Zinnkonzentration auf den Ausfall der Resultate dienen sollte, nach dem Dezimalsystem abgestufte Bruchteile, also

$$\text{ca } \frac{0{,}29}{10} \qquad \frac{0{,}29}{100} \qquad \frac{0{,}29}{1000} \text{ g}$$

abgewogen wurde.

---

[1]) Jahresbericht 1847, 46.

a) **Ueber die Einwirkung von Salpetersäure wechselnder Konzentration auf metallisches Zinn.**

Arbeitsweise: ca. 0,30 g Zinn wurden im Erlenmeyerkolben mit Trichteraufsatz mit 10 ccm reinster Salpetersäure entsprechender Konzentration übergossen, sodann auf dem Wasserbad erwärmt bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe zum Zeichen dafür, daß die Oxydation vollendet war; hierauf mit dem 4fachen Volumen kalten Wassers verdünnt, sofort durch kleines Filter filtriert; Filtrat und Waschwasser[1]) für sich zur Trocknis eingedampft, der trockene Rückstand mit 1 ccm 10fach normaler Salpetersäure aufgenommen, hierauf 9 ccm Wasser zugesetzt, auf dem Wasserbade erwärmt. Die geringere Menge des abgeschiedenen Niederschlages wurde auf kleinem Filter gesammelt, das Filter getrocknet, in gewogenem Tiegel verbrannt, Asche mit Salpetersäure oxydiert, nach Verjagen derselben auf dem Bunsenbrenner stark geglüht und zur Wägung gebracht.

Konstant bleibt also nach dieser Arbeitsweise die Zinnmenge, sowie die Temperatur (Wasserbadtemperatur). Variabel ist nur die Salpetersäurekonzentration.

Bekanntlich sind nun für Salpetersäure mit Rücksicht auf ihre für analytische Zwecke in Betracht kommende zweifache Wirkungsweise zwei Normalgewichte in Benützung, nämlich:

für das Neutralisationsreagenz $^{63}/_{1}$
für das Oxydationsreagenz $^{63}/_{3}$

Da es sich bei der Ueberführung von Zinn in Zinnsäure nur um letzteren Fall handelt, sind die Konzentrationsangaben in vorliegender Arbeit ausschließlich auf das Normalgewicht $^{63}/_{3} = 21$ zu beziehen. Unter dieser Berücksichtigung ergibt die Aenderung der Säurekonzentration folgende Versuchsreihe:

---

[1]) Es sei bereits bemerkt, daß sich die Waschwasser sämtlicher Versuche, wie auch von vornherein anzunehmen war, als zinnfrei erwiesen. Trotzdem wurden die Versuche in dieser Weise ausgeführt, um jeden Einwand auszuschließen.

Aenderung der Salpetersäurekonzentration von 44,40fach bis 15fach normal.

No.	Säurekonzentration in		Zinn angewandt	Zinndioxyd im Filtrat verblieben	
	Normalitäten	% HNO_3		in mg	in %
	normal				
1	44,40	66,40	0,2943	1,8	0,61
2	44,40	„	0,2967	2,0	0,67
3	44,40	„	0,3015	2,0	0,66
4	44,40	„	0,2950	1,8	0,61
5	42	63,42	0,3010	1,8	0,60
6	42	„	0,3066	1,8	0,58
7	39	59,70	0,3024	1,2	0,40
8	39	„	0,3045	1,3	0,42
9	36	55,96	0,3025	1,0	0,33
10	36	„	0,3028	0,8	0,26
11	33	52,16	0,3021	0,5	0,16
12	33	„	0,3023	0,6	0,19
13	30	48,26	0,2962	0,3	0,10
14	30	„	0,2961	0,3	0,10
15	30	„	0,3031	0,3	0,10
16	30	„	0,3035	0,4	0,13
17	24	40,23	0,3058	0,3	0,10
18	24	„	0,3000	0,4	0,13
19	24	„	0,3010	0,4	0,13
20	24	„	0,3006	0,3	0,10
21	15	27,05	0,3009	0,4	0,13
22	15	„	0,2989	0,4	0,13

Diese Versuchsreihe gibt uns den Bereich der günstigsten Säurekonzentration zur möglichst quantitativen Abscheidung der Metazinnsäure an; die höchste Säurekonzentration ist die ungeeignetste, da sie die größte Menge Zinnsäure in Lösung behält; die gelöste Menge nimmt dann mit der Säurekonzentration selbst ab, bis sie bei 30fach normaler Salpetersäure das Minimum erreicht hat, das auch bei niederer Konzentration selbst noch bis 15fach normal erhalten bleibt.

Die in angegebener Weise abgeschiedene Zinnsäure ergab stets stark trübe Filtrate und nur mehrmaliges Durchgießen bewirkte ihre Klärung. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wurden mehrere Versuche in oben angegebener Weise ausgeführt mit der Aenderung, daß nach erfolgter Abscheidung 40 ccm siedend heißes Wasser zugesetzt wurden.

Einfluß auf günstigeres Filtrieren oder auf Verminderung der in Lösung verbleibenden Zinnmenge wurde nicht wahrgenommen, auch nicht als nach Zusatz von 40 ccm kalten Wassers die Metazinnsäure $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt wurde.

Schneller und besser verlief das Filtrieren, als nach Abscheidung der Metazinnsäure 40 ccm siedend heißes Wasser zugefügt und nun noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die Filtrate waren sofort klar, selten nur zeigte sich bei dem einen oder anderen Filtrate ganz schwache Trübung, die nach weiterem Durchgießen sofort verschwand. Die in Lösung verbliebene Zinnsäuremenge betrug:

No.	Säurekonzentration in		Zinn angewandt	im Filtrat verbliebene SnO_2 mg
	Normalitäten	% HNO_3		
23	30 normal	48,26	0,3017	0,2
24	30 „	48,26	0,3033	0,2
25	30 „	48,26	0,3042	0,3
26	30 „	48,26	0,3008	0,2
27	30 „	48,26	0,3011	0,3
28	30 „	48,26	0,3013	0,3

Die Zugabe siedend heißen Wassers verbunden mit $^1/_2$ stündiger Erwärmung auf dem Wasserbade ist günstig, insofern sie nämlich Zusammballen und Dichterwerden des

Niederschlages und dadurch günstigeres, sowohl schnelles als auch klares Filtrieren bewirkt:

„Die Anwendung siedenden Wassers zum Verdünnen ist nach Busse[1]) wesentlich, da hierdurch ein Dichterwerden und rascheres Absitzen der Zinnsäure erzielt wird."

Die Abscheidung kann als eine quantitative bezeichnet werden; jedenfalls dürfte der Verlust an Zinn nicht größer sein, als er durch Eindampfen der Lösung samt Zinnsäure nach Angaben der Lehrbücher der analyt. Chemie wie Fresenius, Classen, Friedheim, Jannasch entsteht, bedingt durch das Festhaften der Zinnsäure an den Wandungen der Schale. Was also nach obengenannten Autoren durch Eindampfen zur Trocknis angestrebt und erreicht wird: quantitative Abscheidung und günstigeres Filtrieren, wird in gleicher Weise bewirkt durch die Verwendung siedenden Wassers und $^1/_2$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad[2]).

b) Ueberführung der Metazinnsäure in wägbares Zinndioxyd.

Bei den bisherigen Versuchen wurde stets die Filterasche zwecks vollständiger Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet und erwärmt. Beim Verbrennen des Filters bilden sich nämlich, wie schon Rose (l. c.) erwähnt, kleine Zinnkügelchen, die durch bloßes Glühen nur sehr schwer, durch Salpetersäure aber leicht oxydiert werden können. Um nun zunächst festzustellen, ob die

---

[1]) Busse Zeitschr. für analyt. Chemie 1878 S. 63.

[2]) Um eine Vorstellung zu gewinnen über die Größe der in Lösung verbleibenden Zinnoxydmengen nach einmaligem Abscheiden der nur wenige mg betragenden Zinnsäuremengen, wurden die Filtrate von No. 13—26 und 23—28 vereinigt, zur Trockne verdampft, mit Salzsäure aufgenommen, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit $^1/_{10}$ normaler Ammonacetatlösung ausgewaschen, getrocknet, verbrannt, die Asche mit Salpetersäure oxydiert, geglüht und gewogen. Die auf diese Weise gewonnene Zinnsäure betrug 9 mg und entspricht bei der Einwage von 3,0113 g 0,023 % Sn.

Oxydation der Filterasche mit Salpetersäure unter allen Umständen empfehlenswert bezw. notwendig ist, habe ich folgende Versuche angestellt. Die in üblicher Weise abgeschiedene, auf dem Filter gesammelte Metazinnsäure wurde nur oberflächlich vom Filter entfernt und nach Verbrennen des Filters zur Wägung gebracht, ohne zuvor die Filterasche mit Salpetersäure oxydiert zu haben. Nachstehende Tabelle gibt zu erkennen, wie weit hierdurch die Resultate beeinflußt worden sind:

No.	Angewandtes Zinn	Zinnsäure		Differenz in mg	Zinn in %
		gefunden	berechnet		
29	0,3042	0,3856	0,3863	— 0,7	99,81
30	0,3008	0,3812	0,3819	— 0,7	99,80
31	0,3011	0,3811	0,3824	— 1,3	99,67
32	0,3013	0,3816	0,3826	— 1,0	99,73

Die Reduktion der Zinnsäure zu metallischem Zinn beim Veraschen des Filters ist also mit Sicherheit anzunehmen, wenngleich die Temperatur der beginnenden Reduktion durch Kohlenstoff relativ hoch liegt; nach Untersuchung von F. O. Doeltz und C. A. Gramann[1]) ist sie zwischen 800 und 810° nachzuweisen. Daß sie beim Veraschen des Filters auftritt, ist zu schließen aus der reichlichen Stickoxydmenge, die nach Befeuchten der Asche mit Salpetersäure sich entwickelt. Bei den zahlreichen Glühversuchen, die im Porzellantiegel[2]) ausgeführt wurden, konnte durch Einfluß der reduzierenden Gase in keinem Falle Verflüchtigung des Zinns festgestellt werden, selbst dann nicht, als der Tiegel von der schwach leuchtenden Flamme ganz umgeben war. Bei Verwendung gewöhnlicher flacher Tiegel dagegen ist eine beträchtliche Gewichtsabnahme durch Zinnverflüchtigung festzustellen, was auffallender Weise bis jetzt von keiner Seite beobachtet wurde. Tiegelwände und Deckel waren mit einem dünnen,

[1]) Metallurgie, 4. Heft, S. 12.

[2]) Ich verwendete die hohe sog. Rose'sche Fasson.

graulich-weißen Beschlag überzogen. Der Gewichtsverlust wächst mit der Dauer der Einwirkung der Flamme, wie nachstehende Versuche zeigen:

		Sn O_2 in mg	Abnahme in mg
No. 33.	Nach dem Glühen bei voller Oxydfl. Gebläse Konst.	0,3905	
„	20 Min. „ „ schwach leucht. voll. Geblfl.	0,3870	3,5
„	„ „ „ „ „ „ „ „	0,3855	1,5
„	„ „ „ „ „ „ „ „	0,3844	1,1
„	„ „ „ „ „ „ „ „	0,3830	1,4
No. 34.	Nach dem Glühen bei voller Oxydfl. Gebläse Konst.	0,3878	
„	20 Min. „ „ schwach leucht. voll. Geblfl.	0,3849	2,9
„	„ „ „ „ „ „ „ „	0,3836	1,3
„	„ „ „ „ „ „ „ „	0,3823	1,3
„	„ „ „ „ „ „ „ „	0,3805	1,8

Es ist zu bemerken, daß Verflüchtigung nur eintritt bei bedecktem Tiegel und unvorsichtigem Glühen mit großer, den ganzen Tiegel umspülender schwach leuchtender Flamme. Da jedoch die Verwendung von Rosetiegel auch diesen Verlust ausschließt, dürfte sie der der flachen Tiegel vorzuziehen sein[1]), wenngleich bei subtilem und vorsichtigem Arbeiten, das als selbstverständlich vorauszusetzen ist, das Glühen der Zinnsäure auf dem Gebläse keine Verlustquelle in sich birgt. Unter Zugrundelegen der zu Versuch 33 und 34 gehörigen Einwagen von 0,3078 resp. 0,3058 g erhalten wir die gewiß befriedigenden Resultate von 99,91% resp. 99,87%.

Die durch Salpetersäure erhaltene Metazinnsäure ist, wie bereits erwähnt, ein Hydrat, das nach Untersuchungen Fremy's[2]) in einem Strome trockener Luft getrocknet

[1]) Es sind allerdings Fälle ins Auge zu fassen, wo ein flacher Porzellantiegel durch einen Rosetiegel nicht ersetzt werden kann. Z. B. wird die Schwefel-Soda-Schmelze mit unreinem, aus Legierung gewonnenem Zinndioxyd in einem Rosetiegel ausgeführt, so springt derselbe beim Erkalten fast regelmäßig, offenbar infolge der bei Erstarrung der Schmelze eintretenden Volumenvermehrung, was jedoch vermieden wird, wenn flache Tiegel zur Anwendung kommen.

[2]) Chem. C. 1845, S. 149.

noch rund 20% Wasser enthält. Erst beim Glühen geht dieses Wasser fort. Nachstehende Versuche bezwecken daher, die Ueberführung des Zinnsäurehydrates in das Anhydrit durch Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen. Unter Berücksichtigung der bereits gewonnenen Erfahrungsn wurden für jeden Versuch ca. 0,3 g Zinn mit 10fach normaler Salpetersäure zersetzt und nach Zusatz von siedendem Wasser und Erhitzen auf dem Wasserbad die Zinnsäuremenge abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, die Hauptmenge der Zinnsäure vom Filter entfernt, das Filter verbrannt, die Asche mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht. Nach Zugabe der Hauptmenge der Zinnsäure wurde zunächst auf dem Bunsenbrenner, hierauf auf dem Gebläse mit der Stichflamme und darauf mit der reinen Oxydationsflamme erhitzt[1]).

No. 35. Angewandt 0,3031 g Zinn.

	SnO_2 in g gefunden nach dem Glühen		Differenz in mg
über dem Bunsenbrenner	= 0,3854		
			0,6
„ der Stichflamme d. Gebläses	= 0,3848		
			0,2
„ der reinen Oxydfl. d. Gebl.	= 0,3846		
			0,0
im elektrischen Widerstandsofen	= 0,3846	= 0,3029 g Sn	
		= 99,93%.	

No. 36. Angewandt 0,3136 g Zinn.

	SnO_2 in g gefunden nach dem Glühen		
über dem Bunsenbrenner	= 0,3987		
			0,7
„ der Stichflamme d. Gebläses	= 0,3980		
			0,2
„ der reinen Oxydfl. d. Gebl.	= 0,3978		
			0,0
im elektrischen Widerstandsofen	= 0,3978	= 0,3132 g Sn	
		= 99,89%.	

[1]) Geglühte Zinnsäure ist nach meiner Erfahrung praktisch nicht hygroskopisch, wie bereits van Bemmelen beobachtet hat. Ber. Chem. Ges. 1880, S. 1446. Die geglühte Zinnsäure vermag bei Zimmerfeuchtigkeit und Temperatur nach langem Stehen an der Luft nur eine Spur Feuchtigkeit aufzunehmen.

No. 37. Angewandt 0,3123 g Zinn.

	$Sn\,0_2$ in g gefunden nach dem Glühen	Differenz in mg	
über dem Bunsenbrenner	= 0,3970	0,4	
„ der Stichflamme d. Gebläses	= 0,3966	0,3	
„ der reinen Oxydfl. d. Gebl.	= 0,3963	0,0	
im elektrischen Widerstandsofen	= 0,3963	= 0,3121 g Sn	
		= 99,93 %.	

No. 38. Angewandt 0,3035 g Zinn.

	$Sn\,0_2$ in g gefunden nach dem Glühen		
über dem Bunsenbrenner	= 0,3858	0,4	
„ der Stichflamme d. Gebläses	= 0,3854	0,4	
„ der reinen Oxydfl. d. Gebl.	= 0,3850	0,0	
im elektrischen Widerstandsofen	= 0,3850	= 0,3032 g Sn	
		= 99,90 %.	

Die gewonnenen Resultate lassen erkennen, daß die Ueberführung des Zinnsäurehydrates in das Anhydrit nur durch Gebläsetemperatur zu erreichen ist. Eine kleine Stichflamme, die nur den Boden des Tiegels in Rotglut versetzt, genügt ebensowenig zur Austreibung des letzten Wasserrestes wie die volle Bunsenflamme. Erst die reine Oxydationsflamme des Gebläses, die die untere Hälfte des Tiegels ganz umspült und in Rotglut versetzt, ist hierzu imstande. Es bedarf aber auch keiner höheren Temperatur, wie sie z. B. im elektrischen Widerstandsofen zur Verfügung steht; denn die auf dem Gebläse mit reiner Oxydationsflamme konstant geglühten Zinnsäuremengen erfuhren im elektrischen Ofen keine weitere Gewichtsabnahme.

Als praktische Ergebnisse dieses Abschnittes führe ich folgende Punkte an:

1. Die günstigste Salpetersäurekonzentration für die Oxydation metallischen Zinns wurde als **30**fach normale, d. i. eine 48,26 %ige Säure ermittelt. (Belege No. 1—28.)

2. Behufs Austreibung sämtlichen Wassers zur Erzielung von Gewichtskonstanz beim Glühen der Zinnsäure ist Gebläsetemperatur erforderlich; gewöhnliche Bunsenflammentemperatur genügt nicht, höhere Temperatur, z. B. die des elektrischen Widerstandsofens, ist entbehrlich. (Belege No. 35 bis 38.)
3. Eine unter Umständen bedeutende Verluste bedingende Fehlerquelle konnte nachgewiesen werden in der Verflüchtigung von Zinn durch Einwirkung reduzierender Flammengase auf die Zinnsäure. (Belege No. 33, 34.)

2. Die Abscheidung des Zinns aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Zinns als Sulfid setzt voraus, daß das Metall in vierwertiger Form in Lösung sich befindet. Nach Rose l. c. kann das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas vollständig niedergeschlagen werden, wenn die Auflösung hinlänglich mit Wasser verdünnt und diese entweder neutral ist oder eine freie Säure enthält. Das gelbe Schwefelzinn, welches dem Oxyd entsprechend ist, setzt sich langsamer ab als das, welches dem Oxydul entspricht. Dabei gibt Rose schon an — und diese Angabe findet sich in allen Lehrbüchern der analytischen Chemie wieder — daß das Zinnsulfid durch Schwefelwasserstoffgas der damit vollkommen gesättigten Lösung etwas aufgelöst wird, das aber vollständig sich niederschlägt, wenn die Auflösung so lange bei mäßiger Wärme digeriert wird, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Als beste Methode, das Zinn im Sulfid zu bestimmen, gibt Rose dortselbst an, das Sulfid in einem geräumigen Becherglas oder in einer Flasche mit weiter Mündung vorsichtig mit rauchender Salpetersäure in unlösliches Zinnoxyd zu verwandeln, die gebildete Schwefelsäure abzurauchen und dann zu glühen. Nach dem ersten Glühen und Wägen ist es jedoch notwendig, das Zinnoxyd mit Ammonkarbonat zu behandeln, um die letzten Spuren Schwefelsäure zu verjagen. Da die vollständige Verwandlung in Zinnoxyd nur schwer und langsam in dieser Weise zu erreichen ist, so schlägt Rose bereits in der 4. und folgenden Auflage vor, das getrocknete Schwefelzinn soviel als möglich vom Filter zu entfernen und letzteres in einem gewogenen Porzellantiegel zu verbrennen, die Asche mit Salpetersäure zu befeuchten und dann zum Glühen zu erhitzen. Hierauf wird sämtliches Schwefelzinn in den Tiegel gebracht und anfangs bei bedecktem Tiegel einige

Zeit gelinde erhitzt, um Verluste durch Dekrepitieren zu vermeiden. Alsdann wird nach Fortnahme des Deckels solange bei Zutritt der Luft gelinde erhitzt, bis kein bedeutender Geruch nach schwefeliger Säure mehr wahrzunehmen ist. Erhitzt man gleich anfangs zu stark, so entweicht ein weißer Rauch von Zinnoxyd, weil das gelbe Schwefelzinn bei einer gewissen Temperatur unzersetzt etwas flüchtig ist. Beim Zutritt der Luft oxydieren sich diese Dämpfe zu Zinnoxyd. Um gebildete Schwefelsäure zu verjagen, wird nach dem starken Glühen Ammonkarbonat zugegeben und dies so oft wiederholt, bis das Gewicht unverändert bleibt. Betreffs Beschaffenheit der Lösung, aus welcher das Zinn als Sulfid gefällt werden soll, ist gegenüber den älteren Auflagen eine Aenderung insofern eingetreten, als die Lösung „schwach sauer“ nicht mehr „neutral oder schwach sauer“ sein soll. In gleicher Weise finden wir die Angaben über Fällung des Zinns als Sulfid in den neueren Lehrbüchern der analyt. Chemie wie Fresenius, Treadwell, Classen, Jannasch, Friedheim etc. Während Finkener diese Methode als beste und einfachste empfiehlt, Fresenius sie ebenfalls für „genau“ hält, möchte Classen wegen des umständlichen Auswaschens des voluminösen Niederschlages diese Art der Zinnbestimmung vermieden wissen, wo eben es möglich ist. In Anbetracht dieser widersprechenden Angaben schien mir eine Prüfung der Methode geboten.

Der Gang der Arbeit ist folgender: Zunächst wurden mit qualitativen Mengen zur Vororientierung Versuche angestellt, die den Beweis erbringen sollten, daß unter allen Umständen das fallende Zinnsulfid mit den in den Lehrbüchern angegebenen schlechten Eigenschaften, wie voluminöse und schleimige Beschaffenheit, schlechtes Filtrieren und trübes Durchlaufen behaftet ist. Nachdem hierdurch die günstigsten Fällungsbedingungen erkannt, handelte es sich darum, die Fehlerquellen aufzufinden und zugleich zu eliminieren, die mit der Umwandlung des Sulfids in Dioxyd verknüpft sind.

Die sich anschließenden weiteren Versuche gliedern

sich in 3 Gruppen, deren jede den Einfluß einer der wesentlichen Fällungsbedingungen auf den Ausfall der Resultate zu ermitteln bestimmt war. Zunächst sollte der Einfluß der bei der Fällung anwesenden Salzsäure auf das Ergebnis dargetan werden, sodann die Abhängigkeit des Ergebnisses von der bei der Fällung angewandten Temperatur; die dritte Versuchsreihe hatte den Zweck über die Empfindlichkeit der Fällung des Zinnsulfids aus salzsaurer Lösung Aufschluß zu geben durch Variierung, insbesondere sukzessive Verringerung der Zinnmengen. Wie im ersten Teil der Arbeit, so ist auch hier zur Gewinnung bequem vergleichbarer Zahlen allen Untersuchungen das Normalsystem zu Grunde gelegt worden.

a) Orientierende Vorversuche.

Zu diesen Vorversuchen qualitativer Natur wurden wie bei den quantitativen Untersuchungen ca. 0,3 g Zinn in 20 resp. 10 ccm 10fach normaler reinster Salzsäure in der Kälte gelöst, hierauf durch Einleiten von Chlor in das Chlorid übergeführt, der Ueberschuß an Chlor durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt; nach Auffüllen der Lösung auf 100 ccm war dann die Lösung in Bezug auf Zinn $^1/_{10}$ normal, in Bezug auf Salzsäure aber 2 resp. 1fach normal. Da erfahrungsgemäß das Zinnsulfid durch Schwefelwasserstoff aus schwach saurer Lösung, etwa $^1/_{10}$ normal, und bei Zimmertemperatur sich sehr schleimig und schlecht filtrierbar abscheidet, so wurde aus einer stärkeren, zunächst 2fach normalen salzsauren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 1 Stunde[1]) lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das sich abscheidende Zinnsulfid von lichtgelber Farbe zeigte dieselben unangenehmen Eigenschaften wie beim Fällen aus schwach salzsaurer Lösung. Günstigere Beschaffenheit zeigte der unter sonst gleichen

[1]) Für alle Versuche wurde als Einleitungsdauer 1 Stunde beibehalten; bei mehreren Fällungen konnte ich jedoch konstatieren, daß bereits ½stündiges Einleiten diesen Zweck erreicht.

Bedingungen bei 50° C gefällte Niederschlag; der größte Teil desselben setzte sich dicht zu Boden, während der kleinere Teil in feiner Verteilung darüber stand. Ohne absitzen zu lassen — was sehr lange Zeit dauert, wie einige Versuche ergaben — wurde durch ein Papierfilter filtriert. Das Filtrieren verlief sehr schnell — Dauer 10 Minuten — ebenso das Auswaschen mit $^1/_{10}$ normaler Ammonacetatlösung. Die Fällung war vollständig, denn das Filtrat zeigte, 1fach normal gemacht, nach 12stündigem Stehen keine Trübung. Das Erwärmen der Lösung übte also auf die Abscheidung des Niederschlages einen günstigen Einfluß aus, deshalb wurde die Fällung auch bei höherer Temperatur ausgeführt; doch zeigte sich bereits bei 60° eine kleine Nachfällung, die mit weiterer Temperaturerhöhung immer größer wurde. Das schnelle Filtrieren und Auswaschen blieb aber bestehen.

Der günstige Einfluß der Erwärmung war somit unverkennbar. Um den dadurch erzielten Vorteil auch bei höherer Temperatur ausnützen zu können, mußte selbstverständlich mit der Säurekonzentration herabgegangen werden, sollten Nachfällungen vermieden werden. Bei Verwendung einer 1fach normalen salzsauren Lösung erhielt ich bei 80° noch vollständige Fällung[1]). Der bei dieser Temperatur erhaltene Niederschlag war nicht mehr lichtgelb gefärbt, sondern dunkelgelb, fast orangegelb. Auch hier setzte sich die größte Menge schnell zu Boden. Das Filtrieren verlief sehr schnell, Nachfällung war keine vorhanden.

Gegenüber der sonst üblichen Fällungsweise bot diese Art manche nicht unwesentliche Vorzüge, denn 1. wegen quantitativer Abscheidung fällt das Stehenlassen an mäßig warmem Ort zur Vertreibung des Ueberschusses an Schwefelwasserstoff zwecks vollständiger Ausfällung fort, 2. ist der Niederschlag nicht schleimig, sondern zum größten Teile dicht und sehr schnell filtrier- und auswaschbar.

[1]) Fällungen bei 90° verlaufen nicht mehr quantitativ, denn im Filtrat konnten bereits kleine Zinnmengen nachgewiesen werden.

b) Ueberführung des Zinnsulfids in Dioxyd[1]).

Bei sämtlichen nunmehr quantitativ angestellten Versuchen wurde in folgender Weise verfahren:

In die 100 ccm Zinnchloridlösung, $^1/_{10}$ normal in Bezug auf Zinn, 1fach normal in Bezug auf Salzsäure, wurde eine halbe Stunde lang bei 90° Schwefelwasserstoffgas[2]) (2—3 Blasen pro Sekunde) eingeleitet, hierauf bis auf 60° unter weiterem Einleiten allmählich abgekühlt. Die Gesamtdauer betrug eine Stunde. Sofort wurde abfiltriert und mit $^1/_{10}$ normal Ammonacetat, das auch nach meinen Erfahrungen das beste Auswaschmittel[3]) für Zinnsulfid ist, ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser erwiesen sich stets

---

[1]) Ursprünglich beabsichtigte ich, das Zinnsulfid als solches zur Wägung zu bringen; das gefällte Sulfid wurde daher durch ein Siebröhrchen mit Asbestfilter unter anfänglich schwachem, später stärkerem Ansaugen durch die Wasserstrahlpumpe filtriert. Die Filtration verlief jedoch bei den zahlreich angestellten Versuchen äusserst langsam. Diese Schwierigkeit wurde bereits von H. Haas (Zschr. analyt. Chemie 29 S. 600) gelegentlich seiner Arbeit über die Trennung von Zinn und Titan beobachtet. Das Auswaschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff erwies sich als unmöglich. Es mußte daher die Bestimmung des Zinns in üblicher Weise durch Ueberführung des Sulfids in Dioxyd ausgeführt werden.

[2]) Die Stärke des Schwefelwasserstoffstromes ist von großem Einfluß auf die Abscheidung des Zinnsulfids, wie nachstehendes mehrfach wiederholtes Beispiel zur Evidenz beweist. In eine in Bezug auf Zinn $^1/_{10}$, in Bezug auf freie Salzsäure 2fach normale Zinnchloridlösung wurde das eine Mal ein Schwefelwasserstoffstrom von 2—3 Blasen pro Sekunde, das andere Mal Schwefelwasserstoffgas eine Stunde lang so schnell eingeleitet, als dieses nur ohne Verspritzen der Lösung möglich war. Die abgeschiedene Zinnmenge betrug im ersten Falle im Maximum nur 3,5 %, im zweiten dagegen 93 %.

[3]) Reines Wasser sowie Schwefelwasserstoff gesättigtes vermochten weder in der Kälte noch siedend heiß verwendet, das trübe Durchgehen des Zinnsulfids zu vermeiden; $^1/_{10}$ normale Salzsäure sowohl frei von Schwefelwasserstoff als auch damit gesättigt, ferner $^1/_{10}$ normale Kochsalzlösung, verhinderten das trübe Durchlaufen. Für mich war ihre Benützung, wie überhaupt die chlorhaltiger Reagentien ausgeschlossen, da diese Verflüchtigung des Zinnchlorids bei der später auszuführenden Operation des Abröstens und dadurch Zinnverluste hervorrufen würden.

frei von Zinn. Die am Becherglas haftenden Teile ließen sich mit Federfahne verhältnismäßig leicht entfernen, während dies beim Einleitungsrohre nur zum Teil möglich war. Der kleine Rest wurde hierselbst mit einem mit Alkohol befeuchteten Papier gewonnen, das alsdann in dem gewogenen Tiegel verbrannt wurde. Nach dem Trocknen des Niederschlages wurde die Hauptmenge möglichst vom Filter gebracht; dies ließ sich in der Weise am vollkommensten erreichen, daß das getrocknete Sulfid mit einem Platinspatel möglichst gelockert wurde. Niederschlag und Filter befeuchtet man dann ganz schwach mit Alkohol, um Verluste durch Verstäuben zu vermeiden, bringt ihn auf ein Uhrglas und verascht das Filter vorsichtig. Die Asche wurde mit Salpetersäure befeuchtet, geglüht und nach dem Erkalten die Hauptmenge des noch eben feuchten Zinnsulfids hinzugefügt. Bleibt etwas Zinnsulfid am Platinspatel haften, so wird dieses ebenso wie das am Uhrglase zurückgebliebene mit einem Stückchen mit Alkohol befeuchteten Papier entfernt und nach dem Abrösten der Hauptmenge Zinnsulfid verascht. Zwecks besseren Abröstens wurde das Sulfid mit einem abgerundeten Glasstab zerdrückt; bei bedecktem Tiegel nun kurze Zeit zur Vermeidung von Verlusten durch Dekrepitieren mit sehr kleiner Flamme erhitzt, alsdann der Deckel entfernt und der Tiegel schräg gelegt. Die Röstung schreitet allmählich von einem Punkte aus beginnend durch die ganze Masse mit bläulicher Flamme unter Entwickelung von schwefeliger Säure fort. Ist in dieser Weise die Hauptmenge oberflächlich geröstet, so bringt man die unten gelegenen noch nicht abgerösteten Teile durch Drehen und Neigen des Tiegels nach oben und damit zur Abröstung; unterläßt man diese Manipulation, so hat man beim Steigern der Flamme Verluste durch Verflüchtigung von Zinnsulfid, erkenntlich daran, daß weiße Nebel von Zinnsäure aufsteigen, die sich durch Oxydation des Sulfids bilden.

Auf diese Weise wird die Hauptmenge in Oxyd übergeführt. Die letzten Reste des zurückbleibenden Sulfids oxydiert man am besten in der Weise, daß man die ganze

Masse mit konzentrierter Salpetersäure durchfeuchtet und auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch jede Verflüchtigung verhindert wird. Bei genügender Vorsicht ist auch durch allmähliche Steigerung der Flamme vollständige Abröstung unter Vermeidung von Verlusten durch Verflüchtigung zu erzielen. Nach dem Trocknen wird zunächst auf der Bunsenflamme, dann auf dem Gebläse mit stärkster Flamme erhitzt, um die gebildete Schwefelsäure nach Möglichkeit zu verjagen. Die letzten Spuren hartnäckig anhaftender Schwefelsäure werden mit Ammonkarbonat entfernt und zwar solange, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu verzeichnen ist. Weit bequemer jedoch ist es, im Rosetiegel die Ueberführung des Zinnsulfids in Dioxyd vorzunehmen, wodurch das Glühen im elektrischen Widerstandsofen[1]) und dadurch die Austreibung der letzten Reste Schwefelsäure ohne Zugabe von Ammonkarbonat möglich wird. Das Glühen im elektrischen Ofen hat den Vorzug, daß die Operation nur kurze Zeit dauert und auch Wägungen erspart bleiben.

Wie erwähnt, erhält man bei der Ueberführung des Zinnsulfids in Dioxyd durch bloße Abröstung selbst nach stundenlangem Glühen auf dem Gebläse stets zu hohe Resultate, gleichgiltig ob die letzten Reste des Sulfids durch Temperatursteigerung oder durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden. Ueber die Größe des Gewichtsüberschusses gibt uns nachstehende Tabelle Aufschluß; die hierin angeführten Werte sind die durch Konstanzwägungen erhaltenen.

No.	Zinn angewandt	Zinnsäure		Differenz	
		nach 1 stünd. Glühen auf dem Gebläse	berechnet	mg SnO_2	% SnO_2
39	0,3046	0,3884	0,3867	+ 1,7	+ 0,44
40	0,3001	0,3830	0,3811	+ 1,9	+ 0,50
41	0,3006	0,3832	0,3816	+ 1,6	+ 0,41
42	0,3000	0,3829	0,3808	+ 2,1	+ 0,51
43	0,3028	0,3863	0,3845	+ 1,8	+ 0,46

[1]) Da die zur Verfügung stehenden Widerstandsöfen das Einführen der gewöhnlichen flachen Tiegel nicht gestatteten, benützte ich in diesem Falle zur Abröstung die hohe schmale Rose'sche Fasson.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß bei der Ueberführung des Zinnsulfids in Oxyd durch einfaches Glühen auf dem Gebläse die erhaltenen Dioxydmengen stets zu hohe Werte aufweisen, und zwar ca. 0,5 % Zinn. Die zu hohen Resultate können zweierlei Ursachen haben;

1. Unvollständige Oxydation des Sulfids,
2. Festhalten der beim Rösten gebildeten Schwefelsäure durch das Zinndioxyd.

Obgleich sich durch einfache Rechnung ergibt, daß selbst im Falle 1 % des Sulfids nicht in Oxyd übergeführt worden wäre, das Resultat nur um 0,2 % zu hoch ausfallen würde, wurden gleichwohl Versuche nach dieser Richtung hin angestellt. Zu diesem Zwecke wurde der Niederschlag, nachdem er auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht war, fein pulverisiert, bei 100° 2 Stunden getrocknet, ein aliquoter Teil zur Wägung gebracht, eine halbe Stunde auf dem Gebläse geglüht, wieder gewogen, und hierauf mit konzentrierter Salpetersäure durchfeuchtet, getrocknet, geglüht und gewogen. Eine Gewichtsabnahme trat hierdurch nicht ein, wie nachstehende Tabelle zeigt:

No.	Angewandte Zinnsäure	½ stündiges Glühen auf dem Gebläse	Glühen nach dem Beleuchten mit Salpetersäure	Gewichtsabnahme mg
44	0,3716	0,3716	0,3715	0,1
45	0,3535	0,3534	0,3534	0,1
46	0,3628	0,3628	0,3628	0,0

Die Umwandlung des Sulfids in Dioxyd ist also eine vollkommene gewesen. In unvollständiger Oxydation kann also die Ursache der zu hohen Resultate nicht gesucht werden. Es bleibt daher die zweite Annahme bestehen, daß ein Teil der bei der Röstung gebildeten Schwefelsäure sich mit der Zinnsäure verbindet und von dieser hartnäckig festgehalten wird. Diese Frage zu entscheiden, wurde die Angabe Roses und der übrigen Lehrbücher der analyt. Chemie geprüft, d. h. die Einwirkung von Ammonkarbonat auf das geglühte Zinnoxyd. Vor dem Erhitzen wurde jedesmal ein etwa erbsengroßes Stückchen dieses

Salzes zugegeben und anfangs bei bedecktem Tiegel kurze Zeit auf dem Bunsenbrenner schwach, alsdann bis zur Rotglut erhitzt. Nachdem hier Gewichtskonstanz eingetreten, wurde nach erneutem Zusatz von Ammonkarbonat auf dem Gebläse erhitzt. Die hierbei gewonnenen Daten gibt nachstehende Versuchsreihe wieder:

No. 47. Angewandtes Zinnmetall = 0,3046 g		Differenz mg	Zinngehalt %
Gefundene Zinnsäure:			
nach einstünd. Glühen (Gebläse)	= 0,3884		= 100,44
nach Ammonkarbonatzusatz:		0,5	
1. Zusatz 20 Min. Bunsenbrenner	= 0,3879	0,0	
2. „ 20 „ „	= 0,3879	1,2	
3. „ 20 „ Gebläse	= 0,3867	0,4	
4. „ 20 „ „	= 0,3863	0,0	
5. „ 20 „ „	= 0,3863		= 99,87

No. 48. Angewandtes Zinnmetall = 0,3006 g		Differenz mg	Zinngehalt %
Gefundene Zinnsäure:			
nach einstünd. Glühen (Gebläse)	= 0,3832		= 100,41
nach Ammonkarbonatzusatz:		0,4	
1. Zusatz 20 Min. Bunsenbrenner	= 0,3828	0,1	
2. „ 20 „ „	= 0,3827	1,2	
3. „ 20 „ Gebläse	= 0,3819	0,6	
4. „ 20 „ „	= 0,3813	0,0	
5. „ 20 „ „	= 0,3813		= 99,89

No. 49. Angewandtes Zinnmetall = 0,3000 g		Differenz mg	Zinngehalt %
Gefundene Zinnsäure:			
nach einstünd. Glühen (Gebläse)	= 0,3829		= 100,51
nach Ammonkarbonatzusatz:		0,4	
1. Zusatz 20 Min. Bunsenbrenner	= 0,3825	0,0	
2. „ 20 „ „	= 0,3825	0,6	
3. „ 20 „ Gebläse	= 0,3819	1,2	
4. „ 20 „ „	= 0,3807	0,0	
5. „ 20 „ „	= 0,3807		= 99,93

No. 50. Angewandtes Zinnmetall = 0,3028 g		Differenz mg	Zinngehalt %
Gefundene Zinnsäure:			
nach einstünd. Glühen (Gebläse)	= 0,3863		= 100,46
nach Ammonkarbonatzusatz:		0,4	
1. Zusatz 20 Min. Bunsenbrenner	= 0,3859	0,1	
2. „ 20 „ „	= 0,3858	0,8	
3. „ 20 „ Gebläse	= 0,3850	0,8	
4. „ 20 „ „	= 0,3842	0,0	
5. „ 20 „ „	= 0,3842		= 99,91

Die in den Lehrbüchern der analytischen Chemie gemachten Angaben über die Einwirkung des Ammonkarbonats auf das geglühte Zinnoxyd findet hiermit ihre Bestätigung. Nicht hinreichend ist sie jedoch insofern, als durch starkes Glühen auf dem Bunsenbrenner nach wiederholtem Zusatz von Ammonkarbonat vollständige Verflüchtigung der Schwefelsäure[1]) nicht zu erreichen ist. Erst dann ist der Versuch beendigt, wenn bei wiederholtem Glühen auf dem Gebläse das Gewicht konstant bleibt. Weit einfacher und schneller einerseits, unter Ausschließung einer neuen Fehlerquelle anderseits, die bedingt ist durch das Dekrepitieren des Ammonkarbonates, verläuft die Austreibung der Schwefelsäure, wenn diese durch Glühen im elektrischen Widerstandsofen ohne vorherigen Zusatz von Ammonkarbonat bewirkt wird. Um über die Größe der ausgetriebenen Schwefelsäuremenge auch hier eine Vorstellung zu gewinnen, wurde nach dem Konstantglühen auf dem Gebläse das Erhitzen im elektrischen Ofen 25 Minuten fortgesetzt. Nachdem hier Gewichtskonstanz erzielt, was nach dem ersten Glühen stets eingetreten war, wurde Ammonkarbonat zugefügt und auf dem Gebläse stark erhitzt, um zu erkennen, ob das Glühen im elektrischen

[1]) Daß die Gewichtsabnahme durch Verflüchtigung von Schwefelsäure bewirkt wird, die sich beim Rösten des Sulfids bildet, beweisen die späteren Versuche No. 55—57.

Ofen allein die gewünschten Resultate zu liefern imstande ist. Daß dieses der Fall, beweisen nachstehende Versuche:

No. 51. Angewandtes Zinnmetall = 0,3142 g

Gefundene Zinnsäure:

		Differenz mg	Zinngehalt %
1. nach dem Konstantglühen auf dem Gebläse	= 0,4003		= 100,33
		1,6	
2. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3987		
		0,0	
3. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3987		= 99,92
		0,0	
4. nach Ammonkarbonatzusatz u. 30 Min. lang. Glühen a. d. Gebl.	= 0,3987		= 99,92

No. 52. Angewandtes Zinnmetall = 0,3155 g

Gefundene Zinnsäure:

		Differenz mg	Zinngehalt %
1. nach dem Konstantglühen auf dem Gebläse	= 0,3980		= 100,43
		1,8	
2. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3962		
		0,0	
3. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3962		= 99,89
		0,1	
4. nach Ammonkarbonatzusatz u. 30 Min. lang. Glühen a. d. Gebl.	= 0,3961		= 99,89

No. 53. Angewandtes Zinnmetall = 0,3067 g

Gefundene Zinnsäure:

		Differenz mg	Zinngehalt %
1. nach dem Konstantglühen auf dem Gebläse	= 0,3909		= 100,36
		1,9	
2. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3890		
		0,0	
3. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3890		= 99,87
		0,0	
4. nach Ammonkarbonatzusatz u. 30 Min. lang. Glühen a. d. Gebl.	= 0,3890		= 99,87

No. 54. Angewandtes Zinnmetall = 0,3117 g.

Gefundene Zinnsäure:		Differenz mg	Zinngehalt %
1. nach dem Konstantglühen auf dem Gebläse	= 0,3974		= 100,38
		2,0	
2. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3954		
		0,0	
3. nach 25 Min. Glühen im elektr. Ofen	= 0,3954		= 99,89
		0,0	
4. nach Ammonkarbonatzusatz u. 30 Min. lang. Glühen a. d. Gebl.	= 0,3954		= 99,89

Diese Tabelle besagt, daß durch das Glühen im elektrischen Ofen auch ohne Ammonkarbonatzusatz die Verflüchtigung der Schwefelsäure zu bewirken ist. Wie bei den Versuchen No. 47 bis 50 wird auch hier eine mittlere Gewichtsabnahme von ca. 0,5 % Zinn bewirkt. Im Gegensatz zu den bei Anwendung von Ammonkarbonat wiederholt erforderlichen Glühen führt hier ein einmaliges Glühen von 25 Min. zum Ziele; denn wiederholter Zusatz von Ammonkarbonat bewirkte nach dem Glühen auf dem Gebläse keine Gewichtsveränderung mehr. Das Ausglühen im elektrischen Ofen birgt den angenehmen Vorzug in sich, daß:

1. Der wiederholte Ammonkarbonatzusatz wegfällt und damit auch der Verlust an Zinn, der durch Dekrepitieren des Salzes besonders bei nicht genügend vorsichtigem Erhitzen entstehen kann;
2. die ganze Operation in kürzerer Zeit ausführbar ist.

Daß in einem Gehalt an Schwefelsäure das zu hohe Resultat zu suchen war, ergab sich aus folgenden Resultaten:

Je zwei Zinnoxydmengen von ca. 0,38 g Gewicht wurden nach dem Konstantglühen auf dem Gebläse vereinigt und mit der achtfachen Menge schwefelsäurefreien Aetznatrons im Silbertiegel in Schmelzfluß gebracht, zur alkalischen Lösung einige ccm schwefelsäurefreie Kupfer-

chloridlösung zugesetzt, hierauf mit Salzsäure ca. $^1/_{10}$ normal gemacht, auf 60—70° erwärmt und gleich filtriert. Sulfidschwefel war nicht vorhanden, wie dies auch frühere Versuche Seite 23 ergeben hatten. Zwecks Abscheidung der Schwefelsäure wurde Bariumchlorid zur heißen Lösung zugefügt und über Nacht stehen gelassen. Es ergaben sich folgende Resultate:

No.	Angewandte Zinnsäure	SO_3 in g	SO_3 in %
55	0,7605	0,0029	0,38
56	0,7447	0,0028	0,37
57	0,7050	0,0031	0,43

c) Fällung des Zinnsulfids unter Aenderung der Salzsäurekonzentration.

Eine bestimmte Angabe der Säurekonzentration zwecks Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff ist in den Lehrbüchern der analyt. Chemie nicht gemacht. Mit Rose findet sich in ihnen als Fällungsbedingung „schwach salzsaure Lösung“ angegeben. Wie wenig günstig aber gerade diese Konzentration ist, ergibt sich aus dem in der Einleitung bereits Gesagten. Nachfolgende quantitative Versuche sollen den Einfluß zeigen, den der Salzsäuregehalt der Lösung auf die Fällung des Zinnsulfids ausübt. Da nun Fällung und Beschaffenheit des Niederschlages neben der Säurekonzentration zugleich auch eine Funktion der Temperatur ist, so sind die Versuche bei konstanter Temperatur (Zimmertemperatur) und stets gleichem Zinngehalt auszuführen. Der Säuregehalt allein variiert, somit ist auch dieser allein für den Ausfall der Resultate verantwortlich zu machen; ihr Einfluß gibt sich aus nachstehender Versuchsreihe zu erkennen:

No.	Säurekonzentration in		Einwage	Zinnnachfällungen	
	Normalitäten	% H Cl	g	g	%
58	0,01 norm.	0,03	0,3000	—	—
59	0,10 „	0,36	0,3000	—	—
60	0,50 „	1,81	0,3000	—	—
61	1,00 „	3,58	0,3000	—	—
62	2,00 „	7,04	0,3000	—	—
63	3,00 „	10,38	0,3000	0,0173	5,77
64	4,00 „	13,66	0,3000	0,0818	27,26
65	5,00 „	16,81	0,3000	0,3000	100,00

Bei sämtlichen Versuchen wurde eine Stunde lang ein mäßig starker Gasstrom, 2—3 Gasblasen in der Sekunde, eingeleitet. Vollständige Fällung tritt nur noch in zweifach normaler Lösung ein; mit steigender Konzentration wird die im Filtrat verbleibende Menge immer größer; eine fünffach normale Salzsäure genügt bereits, um die Ausfällung des Zinns vollständig zu verhindern. Die erhaltenen Niederschläge sind voluminös, schleimig und schwer filtrierbar. Je niedriger die Säurekonzentration, desto leichter tritt das trübe Durchlaufen durchs Filter auf; während die Niederschläge, die aus 0,5 fach normaler und höher salzsaurer Lösung gefällt sind, lichtgelbe Farbe zeigen, sind die aus niederer Konzentration erhaltenen von schmutzig braungelber Farbe, wie sie Rose bei seinen Fällungen erhielt.

d) **Fällung des Zinnsulfids unter Aenderung der Temperatur.**

Diese Versuchsreihe bezweckte, den bereits anfangs erwähnten Einfluß der Temperatur auf den Ausfall der Resultate quantitativ zu ermitteln. Verfahren wurde in der Weise, daß in die Lösung bestimmter Konzentration unter systematischer Variierung der Fällungstemperatur, die während der ganzen Dauer des Einleitens bis zum Filtrieren möglichst konstant erhalten blieb, Schwefel-

wasserstoff in mäßig raschem Strome während einer Stunde eingeleitet wurde. Nach dem Einleiten wurde der Niederschlag sofort ohne Absitzen lassen filtriert und in üblicher Weise bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Um den Einfluß der Temperatur auf den Ausfall der Resultate klar und übersichtlich zu gestalten, sind in nachstehender Tabelle die im Filtrat verbliebenen Zinnmengen angegeben.

Im Filtrat verbliebene Zinnmenge in mg.

Nr.	Salzsäure-Konzentration	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
66—75	0,5 normal	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	4,2
76—85	1 normal	—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	125
86—95	2 normal	—	—	—	—	—	123	132	291	300	300
96—105	3 normal	0.6	17.3	35,6	80	234	294	300	300	300	300
106—115	4 normal	30	81,8	300	300	300	300	300	300	300	300
116—125	5 normal	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Temperatur einen nicht geringeren Einfluß auf die Löslichkeit des Zinnsulfids in salzsaurer Lösung ausübt wie der Säuregehalt selbst. Nur innerhalb enger Grenzen ist die Fällung eine vollständige. Siedetemperatur verhindert die quantitative Abscheidung bei allen Konzentrationsgraden; erst bei 80° ist diese in 0,5 normal und 1fach normaler Lösung zu verzeichnen. In 2fach normaler Lösung bewirkt das Erwärmen auf 60°, daß fast die Hälfte des verwendeten Zinns in Lösung bleibt, während in 3fach normaler salzsaurer Lösung bei derselben Temperatur fast kein Zinn mehr zur Abscheidung gelangt.

e) Fällung des Zinnsulfids unter Aenderung der Zinnkonzentration.

Bei den vorhergehenden Versuchsreihen war, wie bereits mehrfach erwähnt, die Menge des verwendeten Zinns stets annähernd dieselbe = ca. 0,3 g auf 100 ccm Lösung (also $^1/_{10}$ normal); geändert wurde nur der Salzsäuregehalt und die Temperatur. Im folgenden sollte nun unter Beibehaltung gleicher Salzsäurekonzentration (einfach normal) und gleicher Temperatur (bei 90° $^1/_2$ Stunde einleitend und unter Abkühlen auf 60° eine weitere halbe Stunde) untersucht werden, welchen Einfluß die Anwendung größerer Verdünnungsgrade und zwar von $^1/_{10}$ normal bis $^1/_{10000}$ normal auf die Vollständigkeit der Fällung ausübt. Zu diesem Zwecke wurde die abgewogene Zinnmenge ca. 0,30 g

$$\text{bezw. } \frac{0{,}30}{10}\text{ g } \quad \frac{0{,}30}{100}\text{ g } \quad \frac{0{,}30}{1000}\text{ g}$$

in der berechneten Menge 10fach normaler Salzsäure gelöst und in der bereits beschriebenen Weise in das Chlorid übergeführt. Die Flüssigkeit mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und in üblicher Weise Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das verdampfende Wasser wurde durch Nachfüllen immer wieder ergänzt.

Nr.	Zinnkonzentration	Zinn angewdt. in g	Zinnoxyd berechnet	Zinnoxyd gefunden	Differenz in mg	Bemerkungen
126	$^1/_{10}$ norm.	0,3067	0,3894	0,3890	— 0,4	
127	$^1/_{10}$ „	0,3028	0,3845	0,3842	— 0,3	
128	$^1/_{10}$ „	0,3046	0,3868	0,3863	— 0,5	
129	$^1/_{100}$ „	0,0354	0,0449	0,0447	— 0,2	
130	$^1/_{100}$ „	0,0340	0,0432	0,0430	— 0,2	bei 60° noch kein Niederschlag bemerkbar; erst bei weiterem Abkühlen erfolgte die Ausscheidg.
131	$^1/_{1000}$ „	0,0031	0,0039	0,0039	— 0,0	
132	$^1/_{1000}$ „	0,0031	0,0039	0,0038	— 0,1	
133	$^1/_{10000}$ „	0,0003	0,0004	0,0004	— 0,0	
134	$^1/_{10000}$ „	0,0003	0,0004	0,0004	— 0,0	

In allen Fällen ist also, wie Tabelle zeigt, vollständige Fällung des Zinns erzielt. Die Empfindlichkeit des Zinns erreicht somit beim Fällen aus heißer 1fach normaler salzsaurer Lösung einen befriedigend hohen Grad. Nur die normal/$_{10000}$ Lösung wird bei höherer Temperatur nicht mehr gefällt, man erhält jedoch auch in diesem Falle leicht vollständige Ausscheidung des geringen Zinngehaltes, wenn man die Flüssigkeit abkühlen läßt und zwar beginnt die Fällung bei ca. 50°. Die Flüssigkeit ist in diesem Falle nur schwach gelblich gefärbt.

f) Ausführung der Fällung des Zinnsulfids und Ueberführung in Zinndioxyd auf Grund der in vorliegender Arbeit gewonnenen Erfahrungen.

Die Lösung, welche das Zinn in der vierwertigen Form enthält, bezüglich des Zinngehaltes von beliebiger Konzentration[1]), bezüglich der freien Salzsäure 0,5—1 fach normal, d. i. 1,8—3,6 %, sein kann, wird auf 90° erwärmt; bei dieser Temperatur wird $^1/_2$ Stunde lang, sodann eine weitere $^1/_2$ Stunde unter Zurückgehenlassen der Temperatur bis auf 60° ein mäßig rascher Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Während der Fällungsdauer muß das verdampfte Wasser durch Zufügen von heißem des öfteren ersetzt werden, um eine allzustarke Aenderung der Säurekonzentration zu vermeiden[2]). Der Niederschlag, der sich zum größeren Teil in dichter Beschaffenheit zu Boden setzt, während der Rest in der Lösung fein verteilt bleibt, wird bei 60° sofort durch ein Papierfilter filtriert und mit $^1/_{10}$ normal Ammonacetatlösung bis zum Verschwinden der Chlorreaktion kalt ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Filters im Thermostaten bei 110° wird der Nieder-

---

[1]) Als Maximalkonzentration wurde von mir $^1/_{10}$ normal gewählt, die in praktischen Fällen kaum wesentlich überschritten werden dürfte.

[2]) Aus diesem Grunde ist es empfehlenswert, daß bei Siedetemperatur ursprünglich erreichte Volumen am Glase kenntlich zu machen.

schlag zwecks Entfernung vom Filter möglichst gelockert, schwach mit Alkohol befeuchtet, um Verluste durch Verstäuben zu vermeiden und soweit möglich auf ein Uhrglas gebracht. Das Filter wird dann an einem Platindraht in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt und die Asche mit Salpetersäure befeuchtet, erwärmt und nach vorsichtigem Eindampfen auf dem Wasserbade zum Glühen erhitzt. Hierauf bringt man die Hauptmenge Schwefelzinn in den erkalteten Tiegel. Das am Uhrglase haftende Zinnsulfid wird mit einem mit Alkohol befeuchteten Papierstückchen entfernt und nach Abrösten der Hauptmenge verascht. Zwecks schnelleren und besseren Röstens wird das Sulfid mit einem abgerundeten Glasstabe gleichmäßig zerdrückt. Bei bedecktem Tiegel wird nun zur Vermeidung von Verlusten durch Dekrepitieren kurze Zeit mit sehr kleiner Flamme erhitzt, alsdann der Deckel entfernt und der Tiegel schräg gelegt. Alsbald beginnt die Röstung und schreitet allmählich unter Entwickelung von schwefeliger Säure mit bläulicher Flamme durch die ganze Masse fort. Ist in dieser Weise die Hauptmenge abgeröstet, so bringt man bei Verwendung größerer Mengen die unten gelegenen Teile durch Drehen und Neigen des Tiegels nach oben und damit zur Abröstung. Die letzten Reste des Zinnsulfids werden am besten durch Befeuchten und Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert, wodurch jede Verflüchtigung, die durch zu starkes Erhitzen leicht eintreten könnte, verhindert wird. Hierauf wird zur Verjagung der gebildeten Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde auf dem Gebläse erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man ein erbsengroßes Stück Ammonkarbonat in den Tiegel, erhitzt bei bedecktem Tiegel zwecks Vermeidung von Verlusten mit kleiner Flamme, hierauf stärker und schließlich auf dem Gebläse zum Glühen. Der Zusatz von Ammonkarbonat ist so oft zu wiederholen, bis das Gewicht konstant bleibt. Steht ein elektrischer Widerstandsofen zur Verfügung, so lassen sich hier die letzten Reste von Schwefelsäure ohne Zusatz von Ammonkarbonat durch einmaliges Glühen von 25 Minuten entfernen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Als wichtigste Ergebnisse dieser Arbeit, in der in zahlreichen quantitativ durchgeführten Versuchen unter planmäßiger Variierung der wesentlichsten Bedingungen die numerischen Daten ermittelt wurden, die die Abhängigkeit der Resultate von den Konzentrations- und Temperaturverhältnissen zum Ausdruck bringen, hebe ich folgende besonders hervor:

1. Ermittelung der geeignetsten Säurekonzentration für die Ueberführung von metallischem Zinn in Metazinnsäure, sowie die Feststellung der günstigsten Bedingung zwecks Ueberführung der abgeschiedenen Metazinnsäure in wägbares Zinndioxyd. Bei dieser Gelegenheit konnte eine bisher unbeachtet gebliebene, unter Umständen bedeutende Verluste verursachende Fehlerquelle ermittelt werden, herrührend von der Einwirkung reduzierender Flammengase auf die vorhandene Zinnsäure.

2. Untersuchungen über das Verhalten salzsaurer Zinnchloridlösungen gegen Schwefelwasserstoff unter systematischer Aenderung der Metall- und Säurekonzentration sowie der Temperatur.

Die Salzsäurekonzentration, besonders im Verein mit der Anwendung höherer Temperatur übt einen wesentlichen Einfluß aus auf die Beschaffenheit der Niederschläge sowie die Vollständigkeit der Fällung. Nur gering ist das Intervall, innerhalb dessen vollständige Fällung zu erzielen ist. Zahlreiche Versuche lieferten dabei genaue ziffermäßige Daten, wie sie für den praktischen Fall der Zinnbestimmung, namentlich aber für Trennungszwecke unentbehrlich sind, ebenso führten sie zur Ermittlung der Empfindlichkeit der Fällung des Zinnsulfids aus salzsaurer Lösung, die als sehr groß zu bezeichnen ist; denn aus $normal/_{10\,000}$ Zinnchloridlösung wurde sämtliches Zinn gefällt.

3. Den Einfluß der Stärke des Schwefelwasserstoffstromes auf den Ausfall der Resultate.

4. Feststellung der genauen Bedingungen für die Ueberführung von Zinnsulfid in wägbares Dioxyd, die im wesentlichen eine Bestätigung der bisher bestehenden Vorschriften lieferte.

Praktisch-analytischer Teil.

Untersuchung eines Zinnerzes von Schlaggenwald.

Die weitere Aufgabe galt der Untersuchung eines Zinnsteines unter Benützung der im zweiten Teile gewonnenen Erfahrungen. Durch Vermittelung des Herrn Prof. Dr. Oebbeke wurde mir von Herrn Dr. Schmidt-Wunsiedel zu diesem Zwecke zunächst sog. Zinnsand vom Fichtelgebirge zur Verfügung gestellt. Um über die mineralogische Zusammensetzung dieses Sandes Aufschluß zu gewinnen, wurde eine Trennung mittels Thonletscher Lösung ausgeführt. Sämtliche Mineralkörner zeigten jedoch ein höheres spez. Gewicht als 3,2; deshalb mußte die Trennung vermittels der Bréon'schen[1]) Schmelze, einem Blei-Zinkchlorid-Gemisch, bewirkt werden. Beide Salze wurden zu gleichen Teilen verwendet. Die Ausführung der Schmelze gestaltet sich in einfachster Weise wie folgt: In ein schwer schmelzbares Glasrohr von 1 cm lichter Weite, 8 cm Höhe trägt man zunächst eine kleine Menge des Salzgemisches ein und erhitzt zur Vermeidung des leicht eintretenden Spratzens in einem mit Sand gefüllten Platintiegel. Ist die Schmelze in ruhigen Fluß gekommen, fügt man eine weitere Salzmenge hinzu und wiederholt dieses so oft, bis die Höhe der Schmelze ca. 4 cm beträgt. Das zu trennende Mineralpulver wird alsdann am besten mit Hilfe eines aufgesetzten Trichters

[1]) B. S. M. 80, 46—56, Séparation mecanique des mineraux microscopiques lourds.

in die Schmelze gebracht, wodurch das Adhärieren des Pulvers an der Wandung vermieden wird. Nach vollendeter Trennung kühlt man ab und zerschneidet den Kuchen in der Mitte. Die Mineralpartikelchen befreit man nun am besten von dem anhaftenden Salzgemisch dadurch, daß man die erstarrte Masse im Achatmörser zerdrückt. Schnell und leicht läßt sich dann das Bleizinkchlorid von dem Mineral durch Schlämmen befreien. Erst die letzten anhaftenden Spuren werden durch Lösen in heißem salpetersäurehaltigem Wasser entfernt. In 10—15 Minuten ist diese Operation bis zum Verschwinden jeder Chlorreaktion ausgeführt. Die in der Literatur angegebene Reinigung durch Kochen der ganzen Schmelze mit salpetersäurehaltigem Wasser erwies sich als sehr zeitraubend. Auf diese Weise wurde das zur Untersuchung verwendete Pulver in ein farbloses Mineral von geringerem spez. Gewicht als 3,7 zerlegt und in ein metallisch glänzendes Mineral von höherem spez. Gewicht. Die qualitative Prüfung auf Zinn[1]) fiel jedoch negativ aus; nur Eisen war neben wenig Mangan nachweisbar. Das schwarze Mineral war somit Magneteisenerz, wie die Prüfung mit dem Magneten und die mikroskopische Untersuchung bestätigten. Das farblose Mineral wurde durch die Prüfung auf Fluor und durch das Mikroskop als Topas erkannt. Diese subtile Methode wurde deshalb angewendet, weil auf diese Weise auch geringe Mengen von Zinn mit Sicherheit hätte nachgewiesen werden können.

Nach diesem negativen Resultate wurde als Analysenmaterial ein gut ausgebildeter Zinnerzkristall verwendet, der mir von Herrn Prof. Dr. Oebbeke in dankenswerter Weise überlassen wurde.

Dieses Mineral zeigte dem bloßen Auge die dem Zinnerz charakteristischen Eigenschaften des hohen Glanzes; Farbe etc., war rötlichbraun, pulverisiert jedoch rosarot.

---

[1]) Ca. 0,4 g desselben wurden im Wasserstoffstrome reduziert. Nach dem Lösen in Salzsäure wurde in die einfach normale Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Um für die Untersuchung ein homogenes Ausgangsmaterial zu gewinnen, frei von jeder Beimengung, wurde das zerkleinerte Material im Mikroskope bei kleinster Vergrößerung untersucht; es erwies sich als vollkommen gleichartig. Die auf analyt. Wege ermittelten Elemente dürften daher mit bedingend sein für das physikalische Verhalten des Minerals, das Eigenheiten zeigte

1. in der Farbe; wie erwähnt, hat das Mineral als Pulver rosenrote Farbe;
2. im Pleochroismus von blaßgelb nach rosenrot;
3. im zonaren Aufbau, indem rote, parallel gelagerte Streifen mit lichtgelben wechselten.

Obengenannte Eigenschaften kann reiner Zinnstein nicht besitzen, denn das reine Zinndioxyd stellt eine farblose Masse dar; sie müssen daher durch beigemengte Stoffe verursacht sein. Als solche hat man bisher für das Schlaggenwalder Vorkommen nur Eisenoxyde nachgewiesen[1]), und zwar nach Dana, 6. Auflage, 235 0,12 %. Das von mir untersuchte Material zeigte von der gewöhnlichen Zusammensetzung eine Abweichung; denn die qualitative Analyse ergab neben Zinn und wenig Eisen noch Titan, über deren Mengenverhältnisse die quantitative Analyse Aufschluß gibt. Zur Aufschließung des Zinnsteines gibt es hauptsächlich zwei Methoden. Die eine mit Schwefel und Soda, die andere durch Reduktion im Wasserstoffstrom. Bei der ersten kann der Porzellantiegel angegriffen und somit die Bestimmung der Beimengung ungenau werden. Die Reduktion im Wasserstoffstrom ist jedoch nach Untersuchungen von Hampe[2]) genau und zuverlässig. Mir gewährte sie, da ich das Zinn als Metall erhielt, noch den Vorteil, die Zinnbestimmung unter den gleichen Bedingungen auszuführen, wie ich sie Seite 32 u. f. beschrieben habe. Es wurde deshalb für die Zinn-

[1]) Tschern. Mitt. N. F. 16. 28.
[2]) Chem. Centr. 1887, 152.

bestimmung auch 0,36—0,38 g Zinnstein verwendet. Die Titansäure wird bei der Reduktion ganz oder teilweise in eine niedere Oxydationsstufe[1]) verwandelt.

In diesem in Salzsäure ungelöst bleibenden Rückstande von tiefblauer Farbe, der nach Untersuchungen von Heinrich Haas[2]) alles Titan enthält, wurde nach Wiederholung der Reduktion, um sicher zu sein, daß aller Zinnstein zu Metall reduziert sei, die Titansäure nach Lucien Levy[3]) bestimmt. Zu diesem Zweck wurde der Rückstand mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure aufgenommen. Nachdem mit Ammoniak neutralisiert, wurde die Hälfte des Volumens an konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt und zur Fällung der Titansäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers 6 Stunden lang gekocht. Nach Versuchen von Haas (l. c.) gibt diese Methode befriedigende Resultate. Verwendet wurden für die Titanbestimmung 5 resp. 6 g.

Das Eisen wurde in folgender Weise bestimmt. Das nach Reduktion von 6 g Zinnstein im Wasserstoffstrome erhaltene Metall wurde in 10fach normaler Salzsäure gelöst, mit Chlor oxydiert und sechsmal auf dem Wasserbad eingedampft.[4]) Nach Fällung der geringen Zinnmenge, welche sich nicht verflüchtigt hatte, mit Schwefelwasserstoff, wurde das Eisen im Filtrat unter Einleiten von Schwefelwasserstoff und tropfenweisem Zusatz von Ammoniak in der Wärme abgeschieden und durch Glühen in Oxyd übergeführt. Die erhaltenen Resultate sind:

---

[1]) Nach von der Pfordten: Annal. d. Chemie 237, 230, geht Titansäure beim Reduzieren in reinem Wasserstoffstrom in die indigblaue Verbindung $Ti_7 O_{12}$ über, welche als eine Verbindung von Titansäure TiO_2 mit Titanoxyd $Ti_2 O_3$ zu betrachten ist.

[2]) H. Haas, Inaug. Dissert. Erlangen 1889.

[3]) Journal de Pharm. et de Chemie 16, 56.

[4]) Nach einmaligem Eindampfen von 10 ccm einer 10fach normalen salzsauren Lösung, die 0,3 g Zinn enthielt, betrug die Verflüchtigung des Zinns im Mittel 90 %, während sie nach sechsmaliger Wiederholung quantitativ war.

1a. Einwage zur Zinnsäurebestimmung = 0,3616 g
Gefunden: 0,3597 g SnO_2 = 99,48%.

1b. Einwage zur Zinnsäurebestimmung = 0,3795 g
Gefunden: 0,3770 g SnO_2 = 99,52%.
SnO_2 im Mittel = 99,50%.

2a. Einwage zur Eisenoxydbestimmung = 6,0024 g
Gefunden: Fe_2O_3 = 0,0102 = 0,17%.

2b. Einwage zur Eisenoxydbestimmung = 5,9840 g
Gefunden: Fe_2O_3 = 0,0096 = 0,16%.
Fe_2O_3 im Mittel 0,17%.

3a. Einwage zur Titansäurebestimmung = 5,0000 g
Gefunden: TiO_2 = 0,0154 g = 0,31%.

3b. Einwage zur Titansäurebestimmung = 5,9916 g
Gefunden: 0,0172 g = 0,29%.
TiO_2 im Mittel = 0,30%.

Das untersuchte Zinnerz von Schlaggenwald enthält somit:

SnO_2	= 99,50%
Fe_2O_3	= 0,17%
TiO_2	= 0,30%
Summa	= 99,97%.

Geologischer Abriß.

Das Zinnerz gehört einer bestimmten Gangformation an; es finden sich nämlich stets die gleichen Merkmale wieder, wie sie sich in Paragenesis und Succession sowie in den übrigen geologischen Verhältnissen aussprechen. Selten ist eine Lagerstättengruppe so charakterisiert wie die der Zinnerzgänge. Die wichtigsten Erze[1]) dieser Formation sind Zinnstein, Wolframit, gediegen Wismut, Arsen- und Arsenikalkies, Molybdänglanz und Scheelit, seltener Zinnkies, Wismutglanz, Eisenglanz, Eisenspat, Kupferkies und

[1]) R. Beck, Lagerstättenlehre, 1903, S. 213.

andere Kupfererze, Magnetit. Unter den Begleitminerialien, nehmen die erste Stelle ein Quarz und Lithionglimmer, ferner sind häufig Orthoklas, Gilbertit, Topas, Flußspat, Apatit, Turmalin. Bor- und fluorhaltige Mineralien sind also die getreuen Genossen des Zinnerzes. Nach Daubrée[1]) hat das Fluor eine wesentliche Rolle gespielt bei der Bildung der Zinnerzformation. „Das Zinn ist als sehr beständiges Fluorzinn in die Höhe gekommen; aus der Tiefe, in der Metalle wenigstens zum größten Teil als Fluoride vorhanden sind. Mit ihm andere Fluor-, Bor- und Phosphorverbindungen." Zum Beweise seiner Hypothese stellte Daubrée Zinnstein aus flüchtigem Zinnchlorid dar. Zinnfluor verwendete zum ersten Male Sainte-Claire-Deville[2]). In einer zur Weißglut erhitzten Porzellanröhre, durch die er Dämpfe von Zinnchlorid und Wasser streichen ließ, erhielt er neben Salzsäure kleine Krystalle von Zinnstein. Der Vorgang verläuft nach der Formel:

$$Sn Cl_4 + 2 H_2O = Sn O_2 + 4 HCl.,$$

ganz analog ist dann

$$Sn Fl_4 + 2 H_2O = Sn O_2 + 4 HFl.$$

Geologisch ist hervorzuheben, daß die Zinnerzgänge gebunden sind an Granite, die unter ihren normalen Gemengteilen Lithionglimmer und Zinnstein führen, seltener an die übrigen sauren Eruptivgesteine (Quarzporphyr, Liparit etc.), während basische Eruptivgesteine nie von Zinnsteingängen begleitet werden. Die sämtlichen bauwürdigen eigentlichen Zinnsteingänge sind ohne Ausnahme an Granit gebunden[3]). Die Eruptivmasse wie auch ihr unmittelbares Nebengestein werden von den Gängen durchsetzt und sind von den Gangspalten aus zu Greisen oder Zwitter umgewandelt. Die Feldspäte sind nämlich hierbei zerstört und an deren Stelle haben sich Quarz, Lithionglimmer,

---

[1]) A. Daubrée Mèm, sur legisement, la constitution et l'origine des amas de minerai d'étain Annal des Mines, 3 sér A. XX 1841 p. 65.

[2]) Compt. reud. 1858, 46764, und F. Fonqué et M. Levy: Synthése des mineraux et roches.

[3]) L. Vogt, Z. pr. G. 1895, S. 143.

Topas und Zinnstein, oft auch Turmalin abgeschieden. Daß dabei die Feldspäte durch die Einwanderung der Zinnverbindung besonders stark der Zersetzung preisgegeben waren, beweisen die schönen Pseudomorphosen von Zinnstein nach Orthoklas des Cornwaller Vorkommens. Nur allmählich geht das umgewandelte Gestein in normalen Granit über, der, wie bereits erwähnt, unter anderem als primären akzessorischen Bestandteil etwas Zinnerz führen kann. Alle diese Erscheinungen sprechen sehr für die Annahme Daubrées, daß gas- und dampfförmige metallhaltige Exhalationen während und unmittelbar nach der Intrusion des granitischen Magmas die Entstehung der Zinnerzgänge bedingten. Auch Vogt (l. c.) hält diese Erklärung für sichergestellt und führt folgende Argumente dafür an:

1. Gesetzmäßige geologische Verknüpfung an Granit;
2. Die Gänge als endomorphe und exomorphe Kontakterscheinungen bei den Eruptionen;
3. Unabhängigkeit von dem unmittelbar angrenzenden Nebengestein;
4. Gelegentliches Vorhandensein mehrerer der Gangmineralien (Zinnstein, Topas, Turmalin) als primäre, normale Bestandteile der Granite selber;
5. Charakteristische Kombination der Fluor-, Borsäure-, Phosphorsäure- und Arsenmineralien auf den Gängen;
6. Synthetische Darstellung vieler dieser Mineralien, Zinnstein, Apatit, Topas;
7. Charakteristische „pneumatolytische Metamorphose“ des Nebengesteines zu Greisen etc. Dieses die Merkmale der eigentlichen Zinnsteingänge, wie sie sich finden beim Typus Altenberg, Zinnwald, Geyer, Graupen, Fichtelgebirge[1]), Cornwall, Bretagne (Morlian), Bangka und Billiton, Sinkep und

[1]) „Die Analogie der Ausfüllung der Gänge von Epprechstein mit jener von Zinnwald ist also sehr auffällig“, F. v. Sandberger über Lithionitgranite mit besonderer Berücksichtigung des Fichtelgebirges, S. 491.

auf der malayischen Halbinsel, in West-Australien, Tasmanien, Dakota und bei den mexikanischen Zinnsteingängen mit dem Typus Durango. In bezug auf das Auftreten der Zinnerzgänge bildet der bolivianische Gangdistrikt eine Ausnahme. Nach A. W. Stelzner[1]) gehören die Gänge einem Mischtypus zwischen der Zinnerzformation an. „Die Gangarten sind hier neben Quarz auch Carbonspäte und Baryt, die Erze neben den meist vorherrschenden Sulfiden und Sulfosalzen von Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Silber, Zinn, Wismut und Antimon auch Zinnstein. Silber und Zinnerze sind innig miteinander gemengt. Fluor-, bor- und phosphorsäurehaltige Mineralien fehlen, nur lokal hat man vereinzelt Topas und Turmalin gefunden. — Mit Graniteruptionen hängen die bolivianischen Gänge nicht zusammen, sondern sind als Absatzprodukte von Mineralquellen zu betrachten, welche sich zeitlich — und auch wohl ursächlich — dem Ausbruch cretaceischer oder alttertiärer vulkanischer Gesteine anschlossen.“[2]) Der Lancelotgang bei Silber Valley im Herberton-Distrikt Queenslands stellt ebenfalls eine echte Spaltenausfüllung[3]) dar. Die Gangmasse besteht hauptsächlich aus Quarz, Schwefel- und Kupferkies mit Zinnstein und metallischem Wismut in relativ erheblicher Menge. Daß die Zinnerze abgebaut werden, zum Teil auf Gängen, zum Teil auf Seifen, die aus der Zerstörung älterer primärer Lagerstätten hervorgegangen sind, bedarf nur der Erwähnung.

Die Bedeutung der Zinnproduktion der einzelnen Länder ergibt sich aus umstehender Tabelle[4]):

---

[1]) Z. d. G. G. 1897, H. 1.

[2]) Z. p. G. 1893, S. 82.

[3]) Krusch, Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstätten, 1897, S. 480.

[4]) Statistische Zusammenstellung der Metall-Gesellschaft und Metallurgische Gesellschaft Frankfurt a. M.

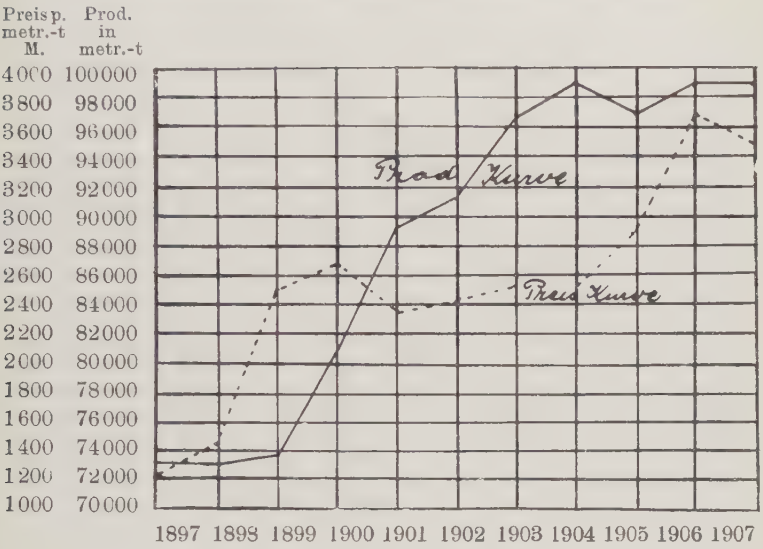
Zusammenstellung über Produktion von Rohzinn.

Produktionsland	1897	1898	1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907
	Rohzinn in Meter-Tonnen										
Straitsverschiffungen	45628	46635	46739	48630	53842	54571	56223	61838	59500	59375	56550
England:											
a. Produktion aus inländischen Erzen .	4523	4721	4077	4336	4673	4462	4349	4198	4538	4594	4800
b. „ „ ausländischen „ .	2850	3000	3175	3575	5675	6050	6400	7450	8500	9350	10020
Bankaverkauf in Holland	9043	9182	9210	12000	15240	15240	15340	11735	10260	9450	11440
Deutschland[1])	929	1003	1481	2031	1451	3000	5060	5000	5496	6600	6500
Australien	4120	3058	3990	3828	3928	4054	5457	5274	5790	7400	7100
Billiton-Verkäufe in Holland und Java .	5180	5427	5137	5913	4457	3958	3708	3251	2760	1980	2260
Singkep-Verkäufe	813	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rohzinn in Summa	73100	73000	73800	80300	89200	91300	96500	98800	96800	98800	98700
Durchschnittlicher Jahrespreis von Rohzinn . . . . . £	61 3/8	71 1/5	122 7/16	133 9/16	118 5/8	120 3/4	127 1/4	126 3/4	143 1/8	180 5/8	172 2/3
Wert der Produktion in M. 1000 . .	90000	104000	189000	215000	217000	220000	246000	251000	277000	363000	342000

[1]) Die englische Produktion an ausländischen Erzen sowie die deutsche Produktion stammen zum größten Teil aus bolivianischen Erzen.

Schnell und übersichtlich ergeben sich die Schwankungen in der Produktion und in den Preisen während der letzten zehn Jahre aus nachfolgendem Diagramm:

Gesamtproduktions- und Preiskurve für Zinn.



Die Weltproduktion von Zinn hat also in dem Zeitraum von 1897—1907 nur um ca. 25 000 t zugenommen, eine Steigung von ca. 34 %. Der Preis des Metalles ist jedoch um etwa das dreifache gestiegen, wodurch sich der Gesamtwert der Produktion im Jahre 1907 auf 342 000 000 M beläuft, das ist das 3,8fache des Produktionswertes des Jahres 1897.